

日本特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 6月24日

出願番号

Application Number:

特願2002-182548

[ST.10/C]:

[JP2002-182548]

出願人

Applicant(s):

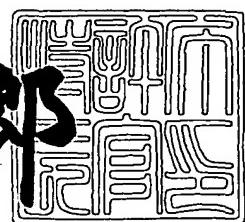
富士写真フィルム株式会社

Koji NAOE Q75991  
PROCESS FOR PORDUCING MAGNETIC  
RECORDING MEDIUM  
Filing Date: June 24, 2003  
Mark Boland 202-293-7060  
(1)

2003年 4月 1日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3022735

【書類名】 特許願

【整理番号】 827315F155

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G11B 5/84

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フィルム株式会社内

【氏名】 直江 康司

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼210番地

【氏名又は名称】 富士写真フィルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100101719

【住所又は居所】 東京都港区西新橋1丁目4番10号 野口特許事務所

【弁理士】

【氏名又は名称】 野口 恒弘

【電話番号】 03-3519-7788

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 081571

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9909596

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 磁気記録媒体の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 非磁性可撓性支持体上に非磁性粉末と結合剤からなる非磁性層を有し、その上に強磁性粉末と結合剤からなる磁性層を設けた磁気記録媒体の製造方法であって、前記非磁性粉末がカーボンブラック以外の非磁性粉末、及びカーボンブラックを含む2種類以上の非磁性粉末からなり、カーボンブラック以外の非磁性粉末と結合剤からなる非磁性液A、及びカーボンブラックと結合剤からなる非磁性液Bを別々に分散する工程、引き続いて非磁性液A及び非磁性液Bとを攪拌混合して非磁性塗布液を調製する工程を含むことを特徴とする磁気記録媒体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、磁気記録媒体特に生産性の優れた高密度磁気記録媒体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年磁気記録媒体は記録密度の高密度化と共に、記録波長が短くなる傾向にある。磁気記録媒体としては磁性層の表面性をより平滑にしてスペーシングロスを低減したものへの要求が高まっている。この磁性層表面性を平滑にする方法のひとつとして特開昭63-191315号公報、特開昭63-187418号公報に記載される同時重層塗布方式を用い、下層に非磁性の層を設け、上層に薄層を塗布する方法がある。この層構成においてより面平滑化する方法として、下層非磁性粉末に針状粉体を使う方法や、酸化チタンや $\alpha$ -酸化鉄等を主粉体として用い、微粒子のカーボンブラックを副粉体として用いることにより液粘度を調整し重層時の界面乱れを抑制する方法がある。

又、下層非磁性層中の結合剤量を少なくして塗膜形成時の空隙を確保し、カレンダ処理時のカレンダ成形性を向上させることにより面平滑させる方法がある。

しかしながら、これらの方法における非磁性液を高比重の分散メディア（ジルコニアビース等）を使ったサンドミル等で高分散処理すると、分散処理中や分散処理後の保存中に液粘度が上昇する傾向がある。このため分散処理中に送液できなくなったり、分散処理停止時には配管をばらして洗浄する必要が生じ、液ロスや作業負荷の増加のため生産性が著しく低下する問題があった。

## 【0003】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明が解決しようとする課題は、生産性に優れた高密度磁気記録媒体の製造方法を提供することであり、更に詳しくは、高密度化と生産性が両立し、磁性層表面平滑性と非磁性液の粘度抑制とが両立した磁気記録媒体の製造方法を提供することである。

## 【0004】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上述の課題を達成するために非磁性塗料の製造方法を鋭意検討した結果、以下の製造方法により、磁気記録媒体の磁性層表面が平滑であり、電磁変換特性が良好で、かつ、非磁性液の低せん断粘度が低く液ロスの少ない生産性の優れた磁気記録媒体の製造方法を完成するに至った。

すなわち、本発明によれば、以下の解決手段が提供された。

1) 非磁性可撓性支持体上に非磁性粉末と結合剤からなる非磁性層を有し、その上に強磁性粉末と結合剤からなる磁性層を設けた磁気記録媒体の製造方法であって、前記非磁性粉末がカーボンブラック以外の非磁性粉末、及びカーボンブラックを含む2種類以上の非磁性粉末からなり、カーボンブラック以外の非磁性粉末と結合剤からなる非磁性液A、及びカーボンブラックと結合剤からなる非磁性液Bを別々に分散する工程、引き続いて非磁性液A及び非磁性液Bとを攪拌混合して非磁性塗布液を調製する工程を含むことを特徴とする磁気記録媒体の製造方法、

2) 攪拌混合に薄膜旋回型高速ミキサーを使用する1)に記載の磁気記録媒体の製造方法、

3) 25m/sec以上の周速で攪拌混合する1)又は2)記載の磁気記録媒体

の製造方法、

- 4) 前記非磁性液Bの分散に、サンドミル分散と超音波分散を併用する 1)ないし 3)いずれか 1 つの磁気記録媒体の製造方法。

#### 【0005】

##### 【発明の実施の形態】

本発明に製造方法に用いられる非磁性粉末は、カーボンブラック以外の非磁性粉末、及びカーボンブラックを含む 2 種類以上の非磁性粉末からなる。本発明の製造方法は必須工程として、カーボンブラック以外の非磁性粉末と結合剤からなる非磁性液A、及びカーボンブラックと結合剤からなる非磁性液Bを別々に分散する工程及びこれに引き続き、非磁性液A及び非磁性液Bとを搅拌混合し、非磁性塗布液を調製する工程を含む。非磁性液A及び非磁性液Bを別々に分散することにより非磁性液の粘度及び液ロスを抑えることが可能となる。

本発明において、非磁性液A及び非磁性液Bをそれぞれ分散後に静置保存することなく連続して搅拌混合する場合、周速 3 m / s e c 以上の搅拌混合で両非磁性液を均一混合することが可能である。

一方、前記非磁性液Bの分散液作製終了から起算して非磁性液Aと非磁性液Bとの搅拌混合迄の経時時間が 1 分以上である場合、前記非磁性液B中のカーボンブラックの再凝集が大きくなるため、周速 1.8 m / s e c 以下の搅拌混合では凝集したカーボンブラックを解碎することが困難であり、両非磁性液は不均一な混ざり具合になる。このため、面粗れや凝集ブツによるスペーシングロスにより、D. O. やエラーの問題が発生する。

再凝集したカーボンブラックを解碎するため、本発明においては、非磁性液A及びBを 2.5 m / s 以上の周速で搅拌混合することが好ましい。周速 2.5 m / s 以上での搅拌混合は、前記非磁性液Bの分散液作製終了時から起算して、非磁性液Aと非磁性液Bとの搅拌混合迄の経時時間が 1 分以上である場合に効果的である。

#### 【0006】

また、本発明においては、高速搅拌機として、特開平9-75698、特開平11-347388（特許3256801号）や麻彪著「21世紀の搅拌技術」

(日本工業会 2000年11月20日発行)に記載される薄層旋回型高速ミキサーを用いることが好ましい。従来の高速攪拌機では周速20m/s以上になるとキャビテーションが発生するために、それ以上に液にせん断力を与えることができなくなるのが一般的に知られている。薄層旋回型高速ミキサーを用いることにより周速25m/s以上の高速攪拌が可能となる。

本発明において好ましく用いられる薄層旋回型高速ミキサーは、攪拌に供される処理液を収容できる円形断面をもつ容器と、該容器の中心に設けた回転軸と、該回転軸に取りつけた1つ以上の攪拌具とを有する攪拌装置であり、該攪拌具が前記容器の内周面近傍に達する半径を有し、かつ該攪拌具を周速20m/sec以上で高速駆動する駆動源を備え、該攪拌具の回転に伴う該処理液の回転により該処理液を遠心力で容器内面に圧着させるとともに中空の薄膜状で回転させる装置である。攪拌具は、1つであっても、容器の大きさに合わせて複数であってもよいが、複数設けることにより、処理液の分散状態が均一になる。

薄層旋回型高速ミキサーとしては、具体的には特殊機化工業製T.K. フィルミックス80-50型等を挙げることができる。T.K. フィルミックスは攪拌槽が小さく、かつ、遠心力により攪拌槽の円周面上に処理液が压しつけられるため、発明者の麻らが説くようにエネルギー転移場が小さく、短時間で高エネルギーを処理液に転移することが可能である。本発明者らは高速攪拌機として、T.K. フィルミックスを使い、高周速で攪拌することで、短時間で均一な混合を達成できることを見いたした。

#### 【0007】

本発明の一実施態様として、以下の条件で非磁性液Aと非磁性液Bの攪拌混合を実施することができる。攪拌装置は特殊機化工業製T.K. フィルミックス80-50型(円筒内径80mm、容積370cc)、攪拌羽根はφ76mmのPC(Perforated Cylinder)ホイールで円筒体に半径方向にφ5mmの小孔を多数貫通させたものを用い、バッチ処理で、非磁性液Aと非磁性液Bの混合液が250mlになるように混合した後、高速攪拌する。

高速攪拌は、(1)スタートから10秒で周速50m/secに至る增速後、周速50m/secで3秒間保持した後、10秒で減速し一旦停止する、(2)攪拌

槽（ベッセル）に35l／分の流量で冷却水（7°Cチラー水）を流しながら、周速5m/secの低速搅拌を30秒実施して処理液を冷却する、の(1)及び(2)の処理を20回繰り返し、高周速搅拌のトータル時間1分となるよう処理する。

なお、25m/secでの搅拌混合の場合、増減速時間は5秒となる。

#### 【0008】

薄層旋回型高速ミキサーの好ましい実施態様は以下の通りである。搅拌羽根はPCホールが好ましい。円筒面積に対する小孔のトータル面積比、つまり開口率は30%以上が好ましく、更に好ましくは50%以上である。小孔は円形の他、正方形、長方形又はひし形でもよい。また、小孔は均一に存在する方が好ましい。薄層旋回型高速ミキサーを用いた混合においては、処理液は搅拌で発生する遠心力により搅拌槽（ベッセル）の円筒内壁に押し付けられ、薄膜（約12~18mm）を形成する。この薄膜が円筒内壁に接した際に、上下の旋回流によって循環流が発生する。搅拌羽根は薄膜の中を横切るように設計されており、このため、処理液の旋回流はPCホール搅拌羽根の多孔の中を通過することで幾度も搅拌槽（ベッセル）の円筒内壁に衝突を繰り返すことになる。この円筒内壁への衝突により凝集粒子の解碎が発生しクラスターサイズが低減するが、一方、旋回流によって円筒内壁面を転がり解碎された粒子が転動造粒する。このメカニズムから2種類の粒子と結合剤を含む混合液においては、凝集解碎と造粒とを繰り返しながら均一混合が可能となる。

#### 【0009】

また、上記メカニズムから、薄層旋回型高速ミキサーを使用する際の処理パターンにおける高周速への增速は短時間で行われることが好ましい。遠心力を高めることにより搅拌槽（ベッセル）の円筒内壁衝突時の解碎力を高められるためである。

さらに、一定周速になった後の保持時間は短いことがことが好ましい。本発明における保持時間は、好ましくは0から30秒、更に好ましくは0から10秒である。保持時間を短くすることで転動造粒、処理液の液温上昇等を抑制することが可能となる。処理液の液温上昇は、搅拌槽の内壁面でのずりや搅拌羽根によるせん断によって発生した熱が原因と考えられる。処理液の液温上昇による溶剤蒸

発、または転動造粒時の溶剤内包により液粘度が上昇して流動性が低下する問題が発生することがある。薄層旋回型高速ミキサーを用いた混合においては、液の流動性が低下した場合、粒子解碎能力が低下してしまう。

上記より、薄層旋回型高速ミキサーを使用する際の処理パターンは、攪拌槽の円筒内壁での衝突力を高め、衝突回数も増加するという観点から、高周速への増速及び保持時間を短時間で断続的に繰り返すことが好ましく、本発明において凝集したカーボンブラックを解碎するのに好適である。

#### 【0010】

また、高速攪拌時は溶剤の沸点を超えない範囲においては、攪拌槽（ベッセル）に冷却水を流さず処理液を高温下に置くことで流動性を確保することが好ましい。高速攪拌後は攪拌槽（ベッセル）に冷却水を流しながら、低速攪拌により処理液を冷却することで分散安定性を高めることができる。

T. K. フィルミックスを用いた場合、増速に伴い液温が上昇するが、結合剤の $T_g$ を一定周速に達した時点の処理液の液温 $t_k$ に対し、

$$T_g - 50 \text{ [ } ^\circ\text{C} \text{ ] } < t_k < T_g + 30 \text{ } ^\circ\text{C}$$

になるように設定することで、高周速攪拌時における粒子と結合剤溶液との吸着性を高めることができる。さらに、攪拌開始直後の凝集粒子解碎が進んでいない時点における粒子と結合剤溶液との吸着を抑制することが可能となる。

本発明で使用する非磁性粉末は処理液の溶媒に対して比重差があることが好ましい。処理液の溶媒の比重を $h_y$ 、非磁性粉末の比重を $h_f$ とし、

$$h_f > h_y, h_f - h_y \geq 0.5 \text{ (g/cc)}$$

を満たすことがさらに好ましい。溶媒に対して比重差が大きい程、遠心力で攪拌槽の円筒壁面での衝撃力が高くなる。

#### 【0011】

本発明では、前記非磁性液Aと前記非磁性液Bを混合攪拌する前に、非磁性液Bにおけるカーボンブラックの分散性及び分散安定性を高めておくことがより好ましい。具体的には、非磁性液Bの分散に、サンドミル分散と超音波分散を併用することにより分散性及び分散安定性を高めることが可能である。

本発明において、横型循環タイプのピン型サンドミル分散機（2Lタイプ）に

小径ジルコニアビーズ（0.5 mm φ）をビーズ充填率80%で詰め、ピン先端周速12 m/secにおいて、流量0.5 kg/分で分散滞留時間が60分になるよう分散処理することができる。非磁性液Aも同様の分散条件で分散滞留時間が30分になるよう分散処理することが好ましい。

さらに非磁性液Bについては、フロー型超音波ホモジナイザー（日本精機製作所製 型番US-1200CVP：周波数20KHz、照射面積φ50mm、振幅30μm照射部とホルダーとの間隔3mm）で循環流量300g/分で3パス処理することが好ましく、この処理によりミクロン大のカーボンブラックの凝集を破壊して分散安定性を高めることが可能となる。

#### 【0012】

##### (磁性層)

本発明では非磁性層（以下、「下層」ともいう。）と、磁性層（以下、「上層」、「上層磁性層」ともいう。）を支持体の両面ないし片面に設けることができる。上下層は下層を塗布後、下層が温潤状態にある間（Wet on Wet）でも、乾燥した後（Wet on Dry）でも上層磁性層を設けることができる。

#### 【0013】

##### (強磁性金属粉末)

本発明における強磁性金属粉末としては、 $\alpha$ -Feを主成分とする強磁性合金粉末が好ましい。これらの強磁性粉末には所定の原子以外にAl、Si、S、Sc、Ca、Ti、V、Cr、Cu、Y、Mo、Rh、Pd、Ag、Sn、Sb、Te、Ba、Ta、W、Re、Au、Hg、Pb、Bi、La、Ce、Pr、Nd、Sm、P、Co、Mn、Zn、Ni、Sr、Bなどの原子を含んでもかまわない。特に、Al、Si、Ca、Y、Ba、La、Nd、Sm、Co、Ni、Bの少なくとも1つを $\alpha$ -Fe以外に含むことが好ましく、Co、Y、Al、Nd、Smの少なくとも一つを含むことがさらに好ましい。Coの含有量はFeに対して0原子%以上40原子%以下が好ましく、さらに好ましくは5原子%以上35原子%以下、より好ましくは10原子%以上35原子%以下である。Yの含有量は1.5原子%以上12原子%以下が好ましく、さらに好ましくは3原子%以

上10原子%以下、より好ましくは3原子%以上9原子%以下である。A1は1.5原子%以上13原子%以下が好ましく、さらに好ましくは3原子%以上11原子%以下、より好ましくは4原子%以上10原子%以下である。これらの強磁性粉末にはあとで述べる分散剤、潤滑剤、界面活性剤、帯電防止剤などで分散前にあらかじめ処理を行ってもかまわない。具体的には、特公昭44-14090号、特公昭45-18372号、特公昭47-22062号、特公昭47-22513号、特公昭46-28466号、特公昭46-38755号、特公昭47-4286号、特公昭47-12422号、特公昭47-17284号、特公昭47-18509号、特公昭47-18573号、特公昭39-10307号、特公昭46-39639号、米国特許第3026215号、同3031341号、同3100194号、同3242005号、同3389014号等の公報に記載されている。

#### 【0014】

強磁性金属粉末には少量の水酸化物、または酸化物が含まれてもよい。強磁性金属粉末は公知の製造方法により得られたものを用いることができ、下記の方法を挙げることができる。複合有機酸塩（主としてシュウ酸塩）と水素などの還元性気体で還元する方法、酸化鉄を水素などの還元性気体で還元してFeあるいはFe-C<sub>o</sub>粒子などを得る方法、金属カルボニル化合物を熱分解する方法、強磁性金属の水溶液に水素化ホウ素ナトリウム、次亜リン酸塩あるいはヒドラジンなどの還元剤を添加して還元する方法、金属を低圧の不活性気体中で蒸発させて微粉末を得る方法などである。このようにして得られた強磁性金属粉末は公知の徐酸化処理、すなわち有機溶剤に浸漬したのち乾燥させる方法、有機溶剤に浸漬したのち酸素含有ガスを送り込んで表面に酸化膜を形成したのち乾燥させる方法、有機溶剤を用いず酸素ガスと不活性ガスの分圧を調整して表面に酸化皮膜を形成する方法のいずれを施したものでも用いることができる。

#### 【0015】

本発明における磁性層の強磁性金属粉末をBET法による比表面積で表せば45~80m<sup>2</sup>/gであり、好ましくは50~70m<sup>2</sup>/gである。45m<sup>2</sup>/g以下ではノイズが高くなり、80m<sup>2</sup>/g以上では表面性が得にくく好ましくな

い。本発明における磁性層の強磁性金属粉末の結晶子サイズは80～180オングストロームであり、好ましくは100～180オングストローム、更に好ましくは110～175オングストロームである。強磁性金属粉末の平均長軸長は、好ましくは30～150nmであり、さらに好ましくは30～100nmである。強磁性金属粉末の針状比は3以上15以下が好ましく、さらには5以上12以下が好ましい。強磁性金属粉末のHcは通常155～239kA/m(1950～3000Oe)であり、好ましくは159～223kA/m(2000～2800Oe)。強磁性金属粉末の飽和磁化( $\sigma_s$ )は100～200A·m<sup>2</sup>/kg(100～200emu/g)であり、好ましくは120～180A·m<sup>2</sup>/kg(120～180emu/g)である。

## 【0016】

強磁性金属粉末の含水率は0.01～2重量%とするのが好ましい。結合剤の種類によって強磁性金属粉末の含水率は最適化するのが好ましい。強磁性金属粉末のpHは、用いる結合剤との組合せにより最適化することが好ましい。その範囲は通常、4～12であるが、好ましくは6～10である。強磁性金属粉末は必要に応じ、Al、Si、Pまたはこれらの酸化物などで表面処理を施してもかまわない。その量は強磁性金属粉末に対し通常、0.1～10重量%であり表面処理を施すと脂肪酸などの潤滑剤の吸着が100mg/m<sup>2</sup>以下になり好ましい。強磁性金属粉末には可溶性のNa、Ca、Fe、Ni、Srなどの無機イオンを含む場合がある。これらは、本質的に無い方が好ましいが、200ppm以下であれば特に特性に影響を与えることは少ない。また、本発明に用いられる強磁性金属粉末は空孔が少ないほうが好ましくその値は20容量%以下、さらに好ましくは5容量%以下である。また形状については先に示した粒子サイズについての特性を満足すれば針状、米粒状、紡錘状のいずれでもかまわない。強磁性金属粉末自体のSFD(switching field distribution)は小さい方が好ましく、0.8以下が好ましい。強磁性金属粉末のHcの分布を小さくする必要がある。尚、SFDが0.8以下であると、電磁変換特性が良好で、出力が高く、また、磁化反転がシャープでピークシフトも少なくなり、高密度デジタル磁気記録に好適である。Hcの分布を小さくするためには、強磁性

金属粉末においてはゲータイトの粒度分布を良くする、焼結を防止するなどの方法がある。

## 【0017】

## (非磁性層)

次に下層に関する詳細な内容について説明する。本発明における下層は少なくともカーボンブラック以外の非磁性粉末、及びカーボンブラックを含む2種類以上の非磁性粉末並びに結合剤からなる。カーボンブラック以外の非磁性粉末として、例えば、無機粉末あるいは有機粉末が挙げられる。該無機粉末は、通常、好ましくは非磁性粉末であるが、磁性粉末を電磁変換特性に実質的に影響しない範囲で混合して使用してもよい。

## 【0018】

## (非磁性粉末)

カーボンブラック以外の非磁性粉末としては、例えば、金属酸化物、金属炭酸塩、金属硫酸塩、金属窒化物、金属炭化物、金属硫化物等の無機化合物から選択することができる。無機化合物としては例えば $\alpha$ 化率90%以上の $\alpha$ -アルミナ、 $\beta$ -アルミナ、 $\gamma$ -アルミナ、 $\theta$ -アルミナ、炭化ケイ素、酸化クロム、酸化セリウム、 $\alpha$ -酸化鉄、ヘマタイト、ゲータイト、コランダム、窒化珪素、チタンカーバイト、酸化チタン、二酸化珪素、酸化スズ、酸化マグネシウム、酸化タンゲステン、酸化ジルコニウム、窒化ホウ素、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二硫化モリブデンなどが単独または組合せで使用される。特に好ましいのは、粒度分布の小ささ、機能付与の手段が多いこと等から、二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄、硫酸バリウムであり、更に好ましいのは二酸化チタン、 $\alpha$ 酸化鉄である。これら非磁性粉末の平均粒子径は0.005~2 $\mu\text{m}$ が好ましいが、必要に応じて粒子サイズの異なる非磁性粉末を組み合わせたり、単独の非磁性粉末でも粒径分布を広くして同様の効果をもたらせることもできる。とりわけ好ましいのは非磁性粉末の平均粒子径は0.01 $\mu\text{m}$ ~0.2 $\mu\text{m}$ である。特に、非磁性粉末が粒状金属酸化物である場合は、平均粒子径0.08 $\mu\text{m}$ 以下が好ましく、針状金属酸化物である場合は、平均長軸長が0.3 $\mu\text{m}$ 以下が好ましく、0.2 $\mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。タップ密度は0.05~2g

/m<sup>1</sup>、好ましくは0.2~1.5 g/m<sup>1</sup>である。非磁性粉末の含水率は0.1~5重量%、好ましくは0.2~3重量%、更に好ましくは0.3~1.5重量%である。非磁性粉末のpHは通常、2~11であるが、pHは3~10の間が特に好ましい。非磁性粉末の比表面積は1~100 m<sup>2</sup>/g、好ましくは5~80 m<sup>2</sup>/g、更に好ましくは10~70 m<sup>2</sup>/gである。非磁性粉末の結晶子サイズは0.004 μm~1 μmが好ましく、0.04 μm~0.1 μmが更に好ましい。DBP(ジブチルフタレート)を用いた吸油量は5~100 ml/100 g、好ましくは10~80 ml/100 g、更に好ましくは20~60 ml/100 gである。比重は1~1.2、好ましくは3~6である。形状は針状、球状、多面体状、板状のいずれでも良い。モース硬度は4以上、10以下のものが好ましい。非磁性粉末のSA(ステアリン酸)吸着量は1~20 μmol/m<sup>2</sup>、好ましくは2~15 μmol/m<sup>2</sup>、さらに好ましくは3~8 μmol/m<sup>2</sup>である。これらの非磁性粉末の表面は表面処理が施されAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnO、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が存在することが好ましい。特に分散性に好ましいのはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>であるが、更に好ましいのはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>である。これらは組み合わせて使用しても良いし、単独で用いることもできる。また、目的に応じて共沈させた表面処理層を用いても良いし、先ずアルミナを存在させた後にその表層にシリカを存在させる方法、またはその逆の方法を探ることもできる。また、表面処理層は目的に応じて多孔質層にしても構わないが、均質で密である方が一般には好ましい。

## 【0019】

本発明における下層に用いられるカーボンブラック以外の非磁性粉末の具体的な例としては、昭和電工(株)製ナノタイト、住友化学工業(株)製HIT-100、ZA-G1、戸田工業社製αヘマタイトDPN-250、DPN-250BX、DPN-245、DPN-270BX、DPN-500BX、DBN-SA1、DBN-SA3、石原産業(株)製酸化チタンTTO-51B、TTO-55A、TTO-55B、TTO-55C、TTO-55S、TTO-55D、SN-100、αヘマタイトE270、E271、E300、E303、チタン

工業製酸化チタンSTT-4D、STT-30D、STT-30、STT-65C、 $\alpha$ -ヘマタイト $\alpha$ -40、ティカ(株)製MT-100S、MT-100T、MT-150W、MT-500B、MT-600B、MT-100F、MT-500HD、堺化学工業(株)製FINEX-25、BF-1、BF-10、BF-20、ST-M、同和鉱業(株)製DEFIC-Y、DEFIC-R、日本アエロジル製AS2BM、TiO2P25、宇部興産(株)製100A、500A、及びそれを焼成したものが挙げられる。特に好ましい非磁性粉末は二酸化チタンと $\alpha$ -酸化鉄である。

## 【0020】

下層にカーボンブラックを混合することにより公知の効果である表面電気抵抗Rsを下げること、光透過率を小さくすることができる。カーボンブラックの種類はゴム用ファーネス、ゴム用サーマル、カラー用ブラック、アセチレンブラック等を用いることができる。下層のカーボンブラックは所望する効果によって、以下のような特性を最適化すべきである。

## 【0021】

下層のカーボンブラックの比表面積は100~500m<sup>2</sup>/g、好ましくは150~400m<sup>2</sup>/g、DBP吸油量は20~400ml/100g、好ましくは30~400ml/100gである。カーボンブラックの平均粒子径は5nm~80nm、好ましくは10~50nm、さらに好ましくは10~40nmである。カーボンブラックのpHは2~10、含水率は0.1~10重量%、タップ密度は0.1~1g/mlが好ましい。本発明に用いられるカーボンブラックの具体的な例としてはキャボット社製BLACKPEARLS 2000、1300、1000、900、800、880、700、VULCAN XC-72、三菱化成工業(株)製#3050B、#3150B、#3250B、#3750B、#3950B、#950、#650B、#970B、#850B、MA-600、MA-230、#4000、#4010、コロンビアンカーボン社製CONDUCTEX SC、RAVEN 8800、8000、7000、5750、5250、3500、2100、2000、1800、1500、1255、1250、アクゾー社製ケッヂエンブラックECなどがあげられる。カーボンブ

ラックを分散剤などで表面処理したり、樹脂でグラフト化して使用しても、表面の一部をグラファイト化したものを使用してもかまわない。また、カーボンブラックを塗料に添加する前にあらかじめ結合剤で分散してもかまわない。これらのカーボンブラックは上記無機質粉末に対して50重量%を越えない範囲、非磁性層総重量の40重量%を越えない範囲で使用できる。これらのカーボンブラックは単独、または組合せで使用することができる。本発明で使用できるカーボンブラックは例えば「カーボンブラック便覧」（カーボンブラック協会編）を参考にすることができる。

## 【0022】

また下層には有機質粉末を目的に応じて、添加することもできる。例えば、アクリルスチレン系樹脂粉末、ベンゾグアナミン樹脂粉末、メラミン系樹脂粉末、フタロシアニン系顔料が挙げられるが、ポリオレフィン系樹脂粉末、ポリエステル系樹脂粉末、ポリアミド系樹脂粉末、ポリイミド系樹脂粉末、ポリフッ化エチレン樹脂も使用することができる。その製法は特開昭62-18564号及び特開昭60-255827号公報に記されているようなものが使用できる。

## 【0023】

下層の結合剤樹脂（種類と量）、潤滑剤・分散剤・添加剤の種類、量、溶剤、分散方法に関しては、磁性層に関する公知の技術が適用できる。

## 【0024】

## (結合剤)

本発明に使用される結合剤としては従来公知の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、反応型樹脂やこれらの混合物が使用される。熱可塑性樹脂としては、ガラス転移温度が-100～150°C、数平均分子量が1,000～200,000、好ましくは10,000～100,000、重合度が約50～1,000程度のものである。

## 【0025】

このような例としては、塩化ビニル、酢酸ビニル、ビニルアルコール、マレイン酸、アクリル酸、アクリル酸エステル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、スチレン、ブタジエン、エチレン、ビニ

ルブチラール、ビニルアセタール、ビニルエーテル等を構成単位として含む重合体または共重合体、ポリウレタン樹脂、各種ゴム系樹脂がある。また、熱硬化性樹脂または反応型樹脂としてはフェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン硬化型樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂、アクリル系反応樹脂、ホルムアルデヒド樹脂、シリコーン樹脂、エポキシーアミド樹脂、ポリエステル樹脂とイソシアネートプレポリマーの混合物、ポリエステルポリオールとポリイソシアネートの混合物、ポリウレタンとポリイソシアネートの混合物等があげられる。これらの樹脂については朝倉書店発行の「プラスチックハンドブック」に詳細に記載されている。

また、公知の電子線硬化型樹脂を各層に使用することも可能である。これらの例とその製造方法については特開昭62-256219号公報に詳細に記載されている。以上の樹脂は単独または組合せて使用できるが、好ましいものとして塩化ビニル樹脂、塩化ビニル酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル酢酸ビニルビニルアルコール共重合体、塩化ビニル酢酸ビニル無水マレイン酸共重合体、から選ばれる少なくとも1種とポリウレタン樹脂の組合せ、またはこれらにポリイソシアネートを組み合わせたものがあげられる。

#### 【0026】

ポリウレタン樹脂の構造はポリエステルポリウレタン、ポリエーテルポリウレタン、ポリエーテルポリエステルポリウレタン、ポリカーボネートポリウレタン、ポリエステルポリカーボネートポリウレタン、ポリカプロラクトンポリウレタンなど公知のものが使用できる。ここに示したすべての結合剤について、より優れた分散性と耐久性を得るためにには必要に応じ、 $-COOM$ 、 $-SO_3M$ 、 $-O-SO_3M$ 、 $-P=O(OM)_2$ 、 $-O-P=O(OM)_2$ （以上につきMは水素原子、またはアルカリ金属塩基）、 $-OH$ 、 $-NR_2$ 、 $-N^+R_3$ （Rは炭化水素基）、エポキシ基、 $-SH$ 、 $-CN$ などから選ばれる少なくともひとつ以上の極性基を共重合または付加反応で導入したもの用いることが好ましい。このような極性基の量は $10^{-1} \sim 10^{-8}$ モル/gであり、好ましくは $10^{-2} \sim 10^{-6}$ モル/gである。

#### 【0027】

本発明に用いられるこれらの結合剤の具体的な例としてはユニオンカーバイト社製VAGH、VYHH、VMCH、VAGF、VAGD、VROH、VYES、VYNC、VMCC、XYHL、XYSG、PKHH、PKHJ、PKHC、PKFE、日信化学工業社製MPR-TA、MPR-TA5、MPR-TAL、MPR-TSN、MPR-TMF、MPR-TS、MPR-TM、MPR-TAO、電気化学工業（株）製1000W、DX80、DX81、DX82、DX83、100FD、日本ゼオン（株）製MR-104、MR-105、MR110、MR100、MR555、400X-110A、日本ポリウレタン工業製ニッポランN2301、N2302、N2304、大日本インキ化学工業（株）製パンデックスT-5105、T-R3080、T-5201、バーノックD-400、D-210-80、クリスピオン6109、7209、東洋紡績（株）製バイロンUR8200、UR8300、UR-8700、RV530、RV280、大日精化工業（株）製ダイフェラミン4020、5020、5100、5300、9020、9022、7020、三菱化学（株）MX5004、三洋化成工業（株）製サンプレンSP-150、旭化成工業（株）製サランF310、F210などが挙げられる。

#### 【0028】

本発明における下層、磁性層に用いられる結合剤は非磁性粉末または磁性粉末に対し、5～50重量%の範囲、好ましくは10～30重量%の範囲で用いられる。塩化ビニル系樹脂を用いる場合は5～30重量%、ポリウレタン樹脂を用いる場合は2～20重量%、ポリイソシアネートは2～20重量%の範囲でこれらを組み合わせて用いることが好ましいが、例えば、微量の脱塩素によりヘッド腐食が起こる場合は、ポリウレタンのみまたはポリウレタンとイソシアネートのみを使用することも可能である。

本発明において、ポリウレタンを用いる場合はガラス転移温度が-50～150°C、好ましくは0°C～100°C、破断伸びが100～2000%、破断応力は0.5～100 MPa (0.05～10 kg/mm<sup>2</sup>)、降伏点は0.5～100 MPa (0.05～10 kg/mm<sup>2</sup>) が好ましい。

#### 【0029】

本発明における磁気記録媒体は二層以上から構成されてもよい。従って、結合剤量、結合剤中に占める塩化ビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリイソシアネート、あるいはそれ以外の樹脂の量、磁性層を形成する各樹脂の分子量、極性基量、あるいは先に述べた樹脂の物理特性などを必要に応じ下層、各磁性層とで変えることはもちろん可能であり、むしろ各層で最適化すべきであり、多層磁性層に関する公知技術を適用できる。例えば、各層でバインダー量を変更する場合、磁性層表面の擦傷を減らすためには磁性層のバインダー量を増量することが有効であり、ヘッドに対するヘッドタッチを良好にするためには、下層のバインダー量を多くして柔軟性を持たせることができる。

## 【0030】

本発明に用いるポリイソシアネートとしては、トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフチレン-1, 5-ジイソシアネート、オートルイジンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート等のイソシアネート類、また、これらのイソシアネート類とポリアルコールとの生成物、また、イソシアネート類の縮合によって生成したポリイソシアネート等を使用することができる。これらのイソシアネート類の市販されている商品名としては、日本ポリウレタン工業（株）製コロネートL、コロネートHL、コロネート2030、コロネート2031、ミリオネートMR、ミリオネートMTL、武田薬品工業（株）製タケネートD-102、タケネートD-110N、タケネートD-200、タケネートD-202、住友バイエル社製デスマジュールL、デスマジュールIL、デスマジュールN、デスマジュールHL等がありこれらを単独または硬化反応性の差を利用して二つもしくはそれ以上の組合せで各層とも用いることができる。

## 【0031】

## (カーボンブラック、研磨剤)

本発明における磁性層に使用されるカーボンブラックはゴム用ファーネス、ゴム用サーマル、カラー用ブラック、アセチレンブラック、等を用いることができる。比表面積は $5 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量は $10 \sim 400 \text{ ml}/100$

g、平均粒子径は5 nm～300 nm、pHは2～10、含水率は0.1～10重量%、タップ密度は0.1～1 g/cc、が好ましい。本発明に用いられるカーボンブラックの具体的な例としてはキャボット社製BLACK PEARLS 2000、1300、1000、900、905、800、700、VULCAN XC-72、旭カーボン社製#80、#60、#55、#50、#35、三菱化学(株) 製#2400B、#2300、#900、#1000、#30、#40、#10B、コロンビアンカーボン社製CONDUCTEX SC、RAVEN 150、50、40、15、RAVEN-MT-P、日本EC社製ケッチエンブラックECなどがあげられる。カーボンブラックを分散剤などで表面処理したり、樹脂でグラフト化して使用しても、表面の一部をグラファイト化したものを使用してもかまわない。また、カーボンブラックを磁性塗料に添加する前にあらかじめ結合剤で分散してもかまわない。これらのカーボンブラックは単独、または組合せで使用することができる。カーボンブラックを使用する場合は磁性体に対する量の0.1～30重量%で用いることが好ましい。

カーボンブラックは磁性層の帯電防止、摩擦係数低減、遮光性付与、膜強度向上などの働きがあり、これらは用いるカーボンブラックにより異なる。従って本発明に使用されるこれらのカーボンブラックは上層磁性層、下層でその種類、量、組合せを変え、粒子サイズ、吸油量、電導度、pHなどの先に示した諸特性をもとに目的に応じて使い分けることはもちろん可能であり、むしろ各層で最適化すべきものである。本発明の磁性層で使用できるカーボンブラックは、例えば(「カーボンブラック便覧」カーボンブラック協会編)を参考にすることができる。

### 【0032】

本発明において、研磨剤としては $\alpha$ 化率90%以上の $\alpha$ -アルミナ、 $\beta$ -アルミナ、炭化ケイ素、酸化クロム、酸化セリウム、 $\alpha$ -酸化鉄、コランダム、窒化珪素、炭化珪素、チタンカーバイト、酸化チタン、二酸化珪素、窒化ホウ素、ダイヤモンドなど主としてモース硬度6以上の公知の材料が単独または組合せで使用される。また、これらの研磨剤同士の複合体(研磨剤を他の研磨剤で表面処理したもの)を使用してもよい。これらの研磨剤には主成分以外の化合物または元

素が含まれる場合もあるが主成分が90重量%以上であれば効果にかわりはない。これら研磨剤の平均粒径は0.01~2μmが好ましく、特に電磁変換特性を高めるためには、その粒度分布が狭い方が好ましい。また耐久性を向上させるには必要に応じて粒子サイズの異なる研磨剤を組み合わせたり、単独の研磨剤でも粒径分布を広くして同様の効果をもたらせることも可能である。タップ密度は0.3~2g/cc、含水率は0.1~5重量%、pHは2~11、比表面積は1~30m<sup>2</sup>/gが好ましい。本発明に用いられる研磨剤の形状は針状、球状、サイコロ状、のいずれでも良いが、形状の一部に角を有するものが研磨性が高く好ましい。具体的には住友化学工業(株)製AKP-12、AKP-15、AKP-20、AKP-30、AKP-50、HIT-20、HIT-30、HIT-55、HIT-60A、HIT-70、HIT-80、HIT-100、レイノルズ社製ERC-DBM、HP-DBM、HPS-DBM、不二見研磨剤社製WA10000、上村工業社製UB20、日本化学工業(株)製G-5、クロメックスU2、クロメックスU1、戸田工業社製TF100、TF140、イビデン(株)製ベータランダムウルトラファイン、昭和鉱業社製B-3などが挙げられる。これらの研磨剤は必要に応じ下層に添加することもできる。下層に添加することで表面形状を制御したり、研磨剤の突出状態を制御したりすることができる。これら磁性層、下層の添加する研磨剤の粒径、量はむろん最適値に設定すべきものである。

## 【0033】

## (添加剤)

本発明における磁性層と下層に使用される、添加剤としては潤滑効果、帯電防止効果、分散効果、可塑効果、などをもつものが使用される。二硫化モリブデン、二硫化タンクスティングラファイト、窒化ホウ素、フッ化黒鉛、シリコーンオイル、極性基をもつシリコーン、脂肪酸変性シリコーン、フッ素含有シリコーン、フッ素含有アルコール、フッ素含有エステル、ポリオレフィン、ポリグリコール、アルキル磷酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、アルキル硫酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、ポリフェニルエーテル、フェニルホスホン酸、αナフチル磷酸、フェニル磷酸、ジフェニル磷酸、p-エチルベンゼンホスホン酸、フェ

ニルホスフィン酸、アミノキノン類、各種シランカップリング剤、チタンカップリング剤、フッ素含有アルキル硫酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、炭素数10～24の一塩基性脂肪酸（不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない）、および、これらの金属塩（Li、Na、K、Cuなど）または、炭素数12～22の一価、二価、三価、四価、五価、六価アルコール（不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない）、炭素数12～22のアルコキシアルコール（不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない）、炭素数10～24の一塩基性脂肪酸（不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない）と炭素数2～12の一価、二価、三価、四価、五価、六価アルコールのいずれか一つ（不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない）とからなるモノ脂肪酸エステルまたはジ脂肪酸エステルまたはトリ脂肪酸エステル、アルキレンオキシド重合物のモノアルキルエーテルの脂肪酸エステル、炭素数8～22の脂肪酸アミド、炭素数8～22の脂肪族アミン、などが使用できる。

## 【0034】

これらの具体例としては脂肪酸では、カプリン酸、カプリル酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、オレイン酸、エライジン酸、リノール酸、リノレン酸、イソステアリン酸などが挙げられる。エステル類ではブチルステアレート、オクチルステアレート、アミルステアレート、イソオクチルステアレート、ブチルミリステート、オクチルミリステート、ブトキシエチルステアレート、ブトキシジエチルステアレート、2-エチルヘキシルステアレート、2-オクチルドデシルパルミテート、2-ヘキシルドデシルパルミテート、イソヘキサデシルステアレート、オレイルオレエート、ドデシルステアレート、トリデシルステアレート、エルカ酸オレイル、ネオペンチルグリコールジデカノエート、エチレングリコールジオレイル、アルコール類ではオレイルアルコール、ステアリルアルコール、ラウリルアルコールなどがあげられる。また、アルキレンオキサイド系、グリセリン系、グリシドール系、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加体等のノニオン界面活性剤、環状アミン、エステルアミド、第四級アンモニウム塩類、ヒダントイン誘導体、複素環類、ホスホニウムまたはスルホニウム類等のカチオン系界面活性剤、カルボン酸、スルファン酸、燐

酸、硫酸エステル基、磷酸エステル基などの酸性基を含むアニオン界面活性剤、アミノ酸類、アミノスルホン酸類、アミノアルコールの硫酸または磷酸エステル類、アルキルベダイン型等の両性界面活性剤等も使用できる。これらの界面活性剤については、「界面活性剤便覧」（産業図書株式会社発行）に詳細に記載されている。これらの潤滑剤、帶電防止剤等は必ずしも100%純粋ではなく、主成分以外に異性体、未反応物、副反応物、分解物、酸化物等の不純分が含まれてもかまわない。これらの不純分は30重量%以下が好ましく、さらに好ましくは10重量%以下である。

#### 【0035】

本発明で使用されるこれらの潤滑剤、界面活性剤は個々に異なる物理的作用を有するものであり、その種類、量、および相乗的效果を生み出す潤滑剤の併用比率は目的に応じ最適に定められるべきものである。下層、磁性層で融点の異なる脂肪酸を用い表面への滲み出しを制御する、沸点、融点や極性の異なるエステル類を用い表面への滲み出しを制御する、界面活性剤量を調節することで塗布の安定性を向上させる、潤滑剤の添加量を下層で多くして潤滑効果を向上させるなど考えられ、無論ここに示した例のみに限られるものではない。一般には潤滑剤の総量として磁性層の強磁性粉末または下層の非磁性粉末に対し、0.1重量%～50重量%、好ましくは2重量%～25重量%の範囲で選択される。

#### 【0036】

また本発明で用いられる添加剤のすべてまたはその一部は、磁性および非磁性塗料製造のどの工程で添加してもかまわない、例えば、混練工程前に磁性体と混合する場合、磁性体と結合剤と溶剤による混練工程で添加する場合、分散工程で添加する場合、分散後に添加する場合、塗布直前に添加する場合などがある。また、目的に応じて磁性層を塗布した後、同時または逐次塗布で、添加剤の一部または全部を塗布することにより目的が達成される場合がある。また、目的によつてはカレンダー処理（カレンダーロールによる加熱加圧処理）した後、またはスリット終了後、磁性層表面に潤滑剤を塗布することもできる。

#### 【0037】

本発明で用いられる有機溶剤は公知のものが使用でき、例えば特開平6-68

453号公報に記載の溶剤を用いることができる。

## 【0038】

## (層構成)

本発明における磁気記録媒体の厚み構成は支持体が $4 \sim 10 \mu\text{m}$ 、好ましくは $7 \sim 9 \mu\text{m}$ である。

## 【0039】

支持体と下層との間に密着性向上のための下塗り層を設けてもかまわない。発明の下塗層厚みは $0.005 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ である。

本発明においては、支持体の一方に下層と磁性層を設け、他方にバック層を設けてあり、この厚みは $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.3 \sim 0.7 \mu\text{m}$ である。これらの下塗層、バック層は公知のものが使用できる。

## 【0040】

本発明における磁気記録媒体の磁性層の厚みは用いるヘッドの飽和磁化量やヘッドギャップ長、記録信号の帯域により最適化されるものであるが、好ましくは $0.01 \sim 0.6 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $0.05 \sim 0.3 \mu\text{m}$ である。磁性層を異なる磁気特性を有する2層以上に分離してもかまわず、公知の重層磁性層に関する構成が適用できる。

## 【0041】

本発明における磁気記録媒体の下層の厚みは $0.2 \mu\text{m}$ 以上 $5.0 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.3 \mu\text{m}$ 以上 $3.0 \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $0.5 \mu\text{m}$ 以上 $1.5 \mu\text{m}$ 以下である。

## 【0042】

## (支持体)

本発明に用いられる支持体は非磁性であることが好ましい。非磁性支持体としてはポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、等のポリエステル類、ポリオレフィン類、セルローストリアセテート、ポリカーボネート、ポリアミド（脂肪族ポリアミドやアラミド等の芳香族ポリアミドを含む）、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリスルfonyl、ポリベンゾオキサゾールなどの公知の

フィルムが使用できる。ポリエチレンナフタレート、ポリアミドなどの高強度支持体を用いることが好ましい。また必要に応じ、磁性面とベース面の表面粗さを変えるため特開平3-224127号公報に示されるような積層タイプの支持体を用いることもできる。これらの支持体にはあらかじめコロナ放電処理、プラズマ処理、易接着処理、熱処理、除塵処理、などをおこなっても良い。

## 【0043】

## (製法)

本発明における磁気記録媒体の磁性塗布液を製造する工程は、少なくとも混練工程、分散工程、およびこれらの工程の前後に必要に応じて設けた混合工程からなる。個々の工程はそれぞれ2段階以上にわかれていてもかまわない。本発明に使用する強磁性粉末、結合剤、カーボンブラック、研磨剤、帯電防止剤、潤滑剤、溶剤などすべての原料はどの工程の最初または途中で添加してもかまわない。また、個々の原料を2つ以上の工程で分割して添加してもかまわない。例えば、ポリウレタンを混練工程、分散工程、分散後の粘度調整のための混合工程で分割して投入してもよい。本発明の目的を達成するためには、従来の公知の製造技術を一部の工程として用いることができる。混練工程ではオープンニーダ、連続ニーダ、加圧ニーダ、エクストルーダなど強い混練力をもつものを使用することが好ましい。ニーダを用いる場合は磁性粉末または非磁性粉末と結合剤のすべてまたはその一部（ただし全結合剤の30重量%以上が好ましい）および磁性粉末100重量部に対し15～500重量部の範囲で混練処理される。これらの混練処理の詳細については特開平1-106338号及び特開平1-79274号公報に記載されている。また、磁性層液および下層液を分散させるにはガラスビーズを用いることができるが、高比重の分散メディアであるジルコニアビーズ、チタニアビーズ、スチールビーズが好適である。これら分散メディアの粒径と充填率は最適化して用いられる。分散機は公知のものを使用することができる。

また、本発明における磁気記録媒体の非磁性塗布液を調整する工程は、必須工程である非磁性液A及び非磁性液Bを別々に分散する工程並びに非磁性液A及び非磁性液Bとを攪拌混合して非磁性塗布液を調製する工程の他に、上記の混練工程、分散工程等の工程を含んでもよい。

## 【0044】

本発明で重層構成の磁気記録媒体を塗布する場合、以下のような方式を用いることが好ましい。第一に磁性塗料の塗布で一般的に用いられるグラビア塗布、ロール塗布、ブレード塗布、エクストルージョン塗布装置等により、まず下層を塗布し、下層がウェット状態のうちに特公平1-46186号、特開昭60-238179号及び特開平2-265672号公報に開示されている支持体加圧型エクストルージョン塗布装置により上層を塗布する方法。第二に特開昭63-88080号、特開平2-17971号及び特開平2-265672号公報に開示されているような塗布液通液スリットを二つ内蔵する一つの塗布ヘッドにより上下層をほぼ同時に塗布する方法。第三に特開平2-174965号公報に開示されているバックアップロール付きエクストルージョン塗布装置により上下層をほぼ同時に塗布する方法である。なお、磁性粒子の凝集による磁気記録媒体の電磁変換特性等の低下を防止するため、特開昭62-95174号及び特開平1-236968号公報に開示されているような方法により塗布ヘッド内部の塗布液にせん断を付与することが望ましい。さらに、塗布液の粘度については、特開平3-8471号公報に開示されている数値範囲を満足する必要がある。本発明の構成を実現するには下層を塗布し乾燥させたのち、その上に磁性層を設ける逐次重層塗布を用いてもむろんかまわず、本発明の効果が失われるものではない。ただし、塗布欠陥を少なくし、ドロップアウトなどの品質向上させるためには、前述の同時重層塗布を用いることが好ましい。

## 【0045】

本発明では、配向装置は、希土類磁石とソレノイドで交流磁場を印加するなど公知の配向装置を用いることが好ましい。

## 【0046】

カレンダ処理ロールとしてエポキシ、ポリイミド、ポリアミド、ポリイミドアミド等の耐熱性のあるプラスチックロールまたは金属ロールで処理することが好ましい。処理温度は、好ましくは80°C以上、さらに好ましくは85°C~95°Cである。線圧力は好ましくは2,000N/cm(200kg/cm)以上、さらに好ましくは3,000N/cm(300kg/cm)~4,500N/cm

(450 kg/cm) である。

## 【0047】

## 【実施例】

以下、本発明の具体的実施例を説明するが、本発明はこれに限定されるべきものではない。なお、以下の「部」とは「重量部」のことである。

## 【0048】

## （実施例）

## 非磁性層

## a) 非磁性液A

非磁性粉体  $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$  80部

平均長軸長 0.1 μm

BET法による比表面積  $4.8 \text{ m}^2/\text{g}$

pH 8.0  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  含有量 90%以上

DBP吸油量 27~38 ml/100 g

表面処理剤  $\text{Al}_2\text{O}_3$

塩化ビニル共重合体 4部

日本ゼオン社製MR-110

ポリエステルポリウレタン樹脂 4部

ネオペンチルグリコール/カプロラクトンポリオール/MDI =

0.9/2.6/1

$-\text{SO}_3\text{Na}$  基  $1 \times 10^{-4} \text{ eq/g}$  含有 Tg 65°C

フェニルホスホン酸 3部

ブチルステアレート 1部

ステアリン酸 1部

メチルエチルケトン 92部

シクロヘキサン 62部

## b) 非磁性液B

カーボンブラック 20部

平均一次粒子径 16 nm

D B P吸油量 80 ml / 100 g

p H 8. 0

B E T法による比表面積 250 m<sup>2</sup> / g

揮発分 1. 5 %

塩化ビニル共重合体 4 部

日本ゼオン社製 M R - 110

メチルエチルケトン 58 部

シクロヘキサン 38 部

【0049】

磁性層。

## a) 磁性液

強磁性金属微粉末 100 部

組成 F e / C o = 70 / 30

H c 2450 Oe B E T法による比表面積 43 m<sup>2</sup> / g結晶子サイズ 160 Å 表面処理剤 A l<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、

粒子サイズ（長軸径）0. 125 μm 偏平針状粒子

長幅長（短軸長）/ 短幅長 = 0. 025 / 0. 01

σ s : 157 emu / g

ポリエステルポリウレタン樹脂 10 部

ネオペンチルグリコール / カプロラクトンポリオール / M D I =

0. 9 / 2. 6 / 1

- S O<sub>3</sub> N a 基 1 × 10<sup>-4</sup> eq / g 含有

カーボンブラック（粒子サイズ 0. 10 μm） 0. 5 部

メチルエチルケトン 90 部

シクロヘキサン 30 部

トルエン 60 部

## b) 研磨剤ペースト液

α-アルミナ（粒子サイズ 0. 18 μm） 4. 5 部

M R 110 0. 45 部

シクロヘキサン

9. 2部

## 【0050】

(比較例)

非磁性層

非磁性粉体  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 80部

平均長軸長 0.1 μm

BET法による比表面積 48 m<sup>2</sup>/gpH 8.0 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量 90%以上

DBP吸油量 27~38 ml/100 g

表面処理剤 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

カーボンブラック 20部

平均一次粒子径 16 nm

DBP吸油量 80 ml/100 g

pH 8.0

BET法による比表面積 250 m<sup>2</sup>/g

揮発分 1.5%

塩化ビニル共重合体 8部

日本ゼオン社製 MR-110

ポリエステルポリウレタン樹脂 4部

ネオペンチルグリコール/カプロラクトンポリオール/MDI =

0.9/2.6/1

-SO<sub>3</sub>Na 基 1×10<sup>-4</sup> eq/g 含有 Tg 65°C

フェニルホスホン酸 3部

ブチルステアレート 1部

ステアリン酸 1部

メチルエチルケトン 150部

シクロヘキサン 100部

## 【0051】

上記比較例の非磁性塗布液及び実施例の非磁性液Aは、ステアリン酸とブチル

ステアレートを除く各成分をオープンニーダで混練したのち、横型サンドミルを使い前述の条件で分散処理した。実施例の非磁性液Bはカーボンブラックと結合剤にシクロヘキサンノンを10部添加し、オープンニーダで混練したのち、上記溶剤添加量になるように稀釈して非磁性液Bを作製した。さらに、横型サンドミルを使い前述の条件で分散処理後、フロー型の超音波ホモジナイザーを用いて分散し、表1記載の静置経時後にポリイソシアネートを3部加え、更にステアリン酸とブチルステアレートを1部ずつ添加し、メチルエチルケトンとシクロヘキサンノンを添加して、特殊機化工業製フィルミックスFM-80-50で表1記載の周速及び時間で混合し、固体分濃度28%、溶剤比率がメチルエチルケトン：シクロヘキサンノン=6:4の非磁性塗布液を作製した。

## 【0052】

磁性液作製は上記磁性液a)の磁性体、ポリエステルポリウレタン樹脂、メチルエチルケトン、シクロヘキサンノンをオープンニーダで混練したのち、サンドミルを用いてジルコニアビーズで分散させた。研磨剤ペースト液b)はアルミナ：MR110：シクロヘキサンノン=45:4.5:50.5の研磨剤ペースト液を磁性液とは別にフロー型の超音波ホモジナイザー(1200W、周波数20KHz、照射部面積50mm<sup>2</sup>、照射部とホルダーとの間隔3mm、振幅30μm)を用いて流量300g/分を2バス処理した。その後、磁性液と研磨剤ペースト液を混合、攪拌し、更にステアリン酸0.5部とブチルステアレート1.5部をメチルエチルケトン50部とシクロヘキサンノン30部で溶解した液を添加攪拌して磁性塗布液を作製した。磁性塗布液及び非磁性塗布液は1μmの平均孔径を有するフィルターを用いて濾過し、それぞれ調整した。

## 【0053】

非磁性層塗布液の乾燥後の厚さが1.5μmになるようにさらにその直後にその上に磁性層の厚さが0.2μmになるように、厚さ5.2μmでAFMの粗さスペクトルで波長4.3μmの粗さ成分強度が0.03nm<sup>2</sup>のポリスチレンアフターレート支持体上に同時重層塗布をおこない、両層がまだ温潤状態にあるうちに3000Gの磁力をもつコバルト磁石と1500Gの磁力をもつソレノイドにより配向させ乾燥後、金属ロールのみから構成される7段のカレンダーで温度8

5°C、圧力350kg/cm、速度50m/分で処理を行い、6.35mmの幅にスリットし、民生用DVCビデオテープを製造した。

## 【0054】

## 評価方法

(1) 電磁変換特性：出力はドラムテスターを用いて測定した。記録・再生用にB s 1. 2 T、ギャップ長が0.22μmのMIGヘッドを使用した。記録再生時のヘッド／媒体相対速度は10.5m/secで21MHzの单一周波信号を記録して、再生スペクトルをシバソク製スペクトルアナライザーで観測した。1MHz離れた20, 22MHzの箇所と21MHzのキャリア信号との比からC/Nを算出した。

(2) Ra：デジタルオプチカルプロフィーメター（WYKO製）を用いた光干渉法により、カットオフ0.25mmの条件で中心線平均粗さRaを計測した。

(3) 液粘度測定：芝浦システム（株）製の単一円筒型回転粘度計ビスマトロンにより低せん断の液粘度を測定した。

(4) 液ロス量：理論上の非磁性液総量に対し、塗布液として使用することでの実際の液量の比率を持って、以下の判定を実施した。

○：80%以上 △：70%以上 ×：70%以下

## 【0055】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
分散法	別分散	→	→	同時
非磁性液分散機	横型サンドミル	→	→	→
カーボンペースト液分散機	横型サンドミル +超音波ホモジナイサー	→	横型サンドミル	—
分散メディア	ジルコニア $ZrO_2$	→	→	ジルコニア $ZrO_2$
メディア粒径	0.5mm $\phi$	→	→	→
非磁性液の分散機内の メディア占有体積比率%	80	→	→	→
非磁性液分散時間(分) (別分散ではカーボンレスの 非磁性液)	30	→	→	→
カーボンブラックペーストの 分散処理(滞留時間)	サンドミル:60分 +超音波	→	サンドミル	(サンドミル)
カーボンブラックペースト 液濃度	20%	→	→	—
別分散ペースト液の 分散後の静置経時	24hr	→	→	(24hr)
別分散ペースト液の 戻し分散	なし	→	→	15分
非磁性液/カーボンブラック ペースト液の混合方法	フィルミックスで 周速25m/sで 1分	フィルミックスで 周速50m/sで 1分	→	ホモエイシバ 周速18m/sで 30分
混合後～塗布迄の 液経時	1分	→	→	→
層構成	重層	→	→	→
磁性層厚/非磁性層厚 $\mu m$	0.2/1.5	→	→	→
磁性層表面性:Ranm	1.6	1.5	1.6	1.8
C/N: dB	1.9	2.1	2	0
非磁性液Aの分散後の 液粘度:PS	40	→	→	280
非磁性液Aの混合直前 の液粘度:PS	48	→	→	285 (戻し分散後)
非磁性液Bの分散後の 液粘度:PS	60	→	180	-280
非磁性液Bの混合直前 の液粘度:PS	160	→	ケル化 (300PS以上)	-285
非磁性液の液口ス量	○	→	→	×

※表中の→は、「左に同じ」を表す。

## 【0056】

比較例1は主粉体である $\alpha$ 酸化鉄とカーボンブラックを同時に混練し、ジルコニアビーズによる長時間分散したケースである。非磁性液の分散終了から戻し分散迄の液経時は24時間で作製した。

実施例1～3は、主粉体である $\alpha$ 酸化鉄と副粉体であるカーボンブラックを別々に分散し、カーボンブラックからなる非磁性液Bと主粉体である $\alpha$ 酸化鉄と結

合剤からなる非磁性液Aをそれぞれ24時間静置経時させた上で硬化剤、潤滑剤、溶剤を添加し、フィルミックスで周速25m/s以上で混合攪拌したケースである。

実施例1～3は、比較例1に対し、分散終了時の液粘度を抑制でき、液ロスが低減できるだけでなく、分散終了後から塗布液作製迄に静置保管したケースであっても、面を平滑にし、電磁変換特性を向上させることができる。

実施例2は実施例1に対して、周速を50m/sに上げたケースであり、実施例3は実施例2に対して、カーボンブラックからなる非磁性液Bの分散をサンドミル分散のみに変更したケースである。

実施例3は実施例2に対して、カーボンブラックからなる非磁性液Bの分散後の液粘度が上昇し、かつ静置24時間経時で液がゲル化するが、フィルミックス使用の高速混合攪拌で、面平滑化が達成でき、電磁変換特性も実施例2と同等を確保できた。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 生産性に優れた高密度磁気記録媒体の製造方法、更に詳しくは、高密度化と生産性が両立し、磁性層表面平滑性と非磁性液の粘度抑制とが両立した磁気記録媒体の製造方法を提供すること。

【解決手段】 非磁性可撓性支持体上に非磁性粉末と結合剤からなる非磁性層を有し、その上に強磁性粉末と結合剤からなる磁性層を設けた磁気記録媒体の製造方法であって、前記非磁性粉末がカーボンブラック以外の非磁性粉末、及びカーボンブラックを含む2種類以上の非磁性粉末からなり、カーボンブラック以外の非磁性粉末と結合剤からなる非磁性液A、及びカーボンブラックと結合剤からなる非磁性液Bを別々に分散する工程、引き続いて非磁性液A及び非磁性液Bとを攪拌混合して非磁性塗布液を調製する工程を含むことを特徴とする磁気記録媒体の製造方法。

認定・付加情報

特許出願の番号 特願2002-182548  
受付番号 50200914383  
書類名 特許願  
担当官 第八担当上席 0097  
作成日 平成14年 6月27日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年 6月24日

次頁無

出願人履歴情報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日 1990年 8月14日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地  
氏 名 富士写真フィルム株式会社